

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-006502

(43)Date of publication of application : 10.01.1990

(51)Int.Cl.

C08F 2/04  
G02F 1/1339  
G03G 9/087

(21)Application number : 63-157464

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1988

(72)Inventor : HIRANO NOBUHIRO  
TSUJIHIRO MASAKI  
WADA TOMOYOSHI

(54) PREPARATION OF MONODISPERSE POLYMER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a monodisperse polymer particle having a particle diameter of several  $\mu\text{m}$  or larger with good productivity by using a specified water- miscible org. solvent as both a solvent for dissolving monomer and a dispersing medium for dispersing a nucleating substance or a seed polymer particle and feeding a water-contg. microcapsule made of a semipermeable membrane in the reaction system.

CONSTITUTION: By using a water-miscible org. solvent which dissolves a monomer but does not dissolve its polymer or a mixture of water therewith as a solvent, a monomer, a nucleating substance or a seed polymer particle which is swollen by said monomer, a dispersing stabilizer and an oil-soluble polymn. initiator are dissolved or dispersed in said solvent. Then, by feeding a water- contg. microcapsule made of a semipermeable membrane in this dispersing system, oil drops consisting of oil-soluble substances such as the monomer and the polymn. initiators are formed around said nucleating substance as the center or the oil-soluble substances such as the monomer and the polymn. initiator are absorbed in said seed polymer particle, and the monomer contained in said oil drop or absorbed in the seed polymer particle is selectively polymerized.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-6502

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 08 F 2/04  
G 02 F 1/1339  
G 03 G 9/087

識別記号

MAV  
5 0 0

庁内整理番号

7107-4 J  
7370-2 H

⑬ 公開 平成2年(1990)1月10日

7265-2 H G 03 G 9/08 3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 単分散重合体粒子の製造方法

⑰ 特 願 昭63-157464

⑱ 出 願 昭63(1988)6月24日

⑲ 発 明 者 平 野 暢 宏 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 辻 廣 昌 己 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 和 田 知 慶 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社  
内

⑲ 出 願 人 三 田 工 業 株 式 会 社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

単分散重合体粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 単量体を溶解するが、その重合体を溶解しない水混和性有機溶媒または該水混和性有機溶媒と水との混合液を溶媒とし、

単量体、核物質、分散安定剤、及び油性重合開始剤を前記溶媒中に溶解乃至分散させ、

この分散系に、半透膜で形成したマイクロカプセルに水を含有させて投入することにより、該核物質を中心として単量体、重合開始剤等油性物質から成る油滴を形成させ、

該油滴中の単量体を選択的に重合させることを特徴とする単分散重合体粒子の製造方法。

(2) 単量体を溶解するが、その重合体を溶解しない水混和性有機溶媒または該水混和性有機溶媒と水との混合液を溶媒とし、

単量体、該単量体に対して膨潤性を示す種重合体粒子、分散安定剤及び油性重合開始剤を前記

溶媒中に溶解乃至分散させ、

この分散系に、半透膜で形成したマイクロカプセルに水を含有させて投入することにより、該種重合体粒子中に単量体、及び重合開始剤等油性物質を吸収させ、

種重合体粒子中に吸収された単量体を選択的に重合させることを特徴とする単分散重合体粒子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は単分散重合体粒子の製造方法に関し、より詳細には微細な不良粒子を発生することなく粒度分布が単分散で、粒径が数 $\mu$ m以上の球形重合体粒子を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、球状の重合体粒子の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法が知られている。これらの重合法は夫々、得られる粒径、粒度分布、分子量に特徴があり、乳化重合法では、高分子の単分散微粒子は得られるものの粒径が1.

0  $\mu\text{m}$  以下の小さいものしか得られない。一方、懸濁重合法では10  $\mu\text{m}$  以上の大きな粒径のものは得られるが、多分散の粒度分布のものしか合成が不可能である。更に、分散重合においては、粒径が7  $\mu\text{m}$  程度の単分散粒子が合成された報告はあるものの、粒子を構成する重合体の分子量及び粒径を制御することは容易ではなく、使用し得る単量体も限られている。

これらの欠点を改良するものとして、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス；ポリマー・シンポジウム 72, 225-240 (1985) には、乳化重合で合成した単分散粒子を、オリゴマー或いは溶媒で膨潤させ、続いてモノマーで膨潤させ、重合を行う「二段階膨潤法」が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記先行技術の方法は、二段階の膨潤という煩雑な手段を必要とすると共に、膨潤操作そのものに長時間を必要とし、生産性に欠けるという問題がある。

単量体に対して膨潤性を示す種重合体粒子、分散安定剤及び油溶性重合開始剤を前記溶媒中に溶解乃至分散させ、この分散系に、半透膜で形成したマイクロカプセルに水を含有させて投入することにより分散系の水の濃度を増加させて単量体の溶解度を低下させることにより、該核物質を中心として単量体、重合開始剤から成る油滴を形成させまたは該種重合体粒子中に単量体及び重合開始剤を吸収させ、該油滴中の単量体または種重合体粒子中に吸収された単量体を選択的に重合させて重合体粒子を製造することにより本発明の目的が達成される。

〔作用〕

本発明では、単量体を溶解するが、その重合体を溶解しない水混和性有機溶媒または該有機溶媒と水との混合液を、単量体を溶解させるための溶媒兼核物質または種重合体粒子を分散させるための分散媒として使用し、この分散媒中に単量体、核物質または種重合体、分散安定剤、及び油溶性重合開始剤を分散させる。

粒径が数  $\mu\text{m}$  乃至数十  $\mu\text{m}$  のオーダーにあり、しかも粒度分布が単分散の球状重合体粒子が得られれば、このものは粒度分布がシャープで分級等の操作が必要でないことから、電子写真用トナー、液晶表示板のギャップ調整剤、コールターカウンターの標準粒子、クロマトグラフィー等のカラム充填剤、免疫診断薬用担体、化粧品用充填剤等の用途が期待される。

従って、本発明の目的は、粒径が数  $\mu\text{m}$  以上の単分散重合体粒子を生産性よく製造し得る方法を提供するにある。

本発明の他の目的は、分散媒中の単量体の溶解性減少を、単量体を含有する油滴を形成することまたは種重合体粒子の単量体吸収に利用することにより、短時間の内に効率よく、大粒径の単分散重合体粒子を製造し得る方法を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

単量体を溶解するが、その重合体を溶解しない水混和性有機溶媒または該水混和性有機溶媒と水との混合液を溶媒とし、単量体、核物質または該

即ち本発明で用いる溶媒兼分散媒では、水の添加による単量体、重合開始剤の溶解度の減少が顕著である。従って、分散媒中に溶解できなくなった単量体、重合開始剤等の油溶性物質は系中に単量体に対して膨潤性を示す種重合体が存在すると、種重合体に吸収され重合体粒子の膨潤が生じるようになる。一方、上記したような油溶性物質が安定して存在できるものがない場合は安定な状態を求めて核物質等のまわりに分散安定剤を伴って集まり、油滴を形成する。この場合、核物質でなくとも、たとえ塵や埃でも油溶性物質が集合できるきっかけになり得るので、核物質以外に油滴の核となりそうな物質をあらかじめ除去しておく必要がある。

このようにして、分散媒中に、ほぼ等しい大きさの球形の粒子が、核物質または種重合体の数だけ形成し、この粒子中の単量体を選択的に重合することにより、単分散の粒子が形成するのである。

重合開始は油滴中または種重合体中に吸収された単量体についてのみ選択的に行われることが重

要であり、もしも分散媒中に溶存する単量体について重合が開始されると、この生成重合体粒子に単量体が吸収されて、粒子の成長が生じるようになり、単分散の重合体粒子は得にくくなることから、重合開始剤は油溶性であり、単量体と共に油滴または種重合体粒子に吸収される必要がある。

なお、核物質、種重合体、分散安定剤、重合開始剤とともに、油溶性物質を溶解させると、他の油溶性物質とともに油滴の形成または種重合体に吸収されて、生成する重合体粒子に機能を付加することができる。例えば、油溶性染料を溶解させると、着色粒子を得ることができる。

本発明の方法は、上述した如く、溶媒兼分散媒中での単量体、重合開始剤の溶解度減少を駆動力として、核物質を中心とした油滴の形成または種重合体粒子の単量体による膨潤を強制的に行うものであり、特に、単量体の溶解度減少手段として、半透膜で形成したマイクロカプセルに水を含有させて投入することの特徴としている。即ち、半透膜の内部と外部との浸透圧の差を駆動力として、

マイクロカプセル中の水が比較的均一な状態で系中に放出される。カプセルの数およびカプセルの表面積が増加するほど系中でより均一な状態で水の放出が行われる。また、カプセルは水を放出する作用だけでなく、半透膜内外の平衡状態を保つために分散系中の有機溶媒がマイクロカプセルに吸収し、系中の有機溶媒の濃度が減少させる効果も有する。上記のようにして有機溶媒をカプセル中に取り込むすなわち有機溶媒を系外に排出することは、溶媒中に溶解する単量体数の著しい減少に効果があり、単量体が単独で系中に残って重合し、粒径の小さい粒子を形成することを防ぐ効果がある。

上記作用から、マイクロカプセルを形成する半透膜は水および有機溶媒のみを通し、一方種重合体をはじめ核物質、単量体、重合開始剤等を通さないものが望ましい。しかしながら、単量体や重合開始剤を通すようなものでも十分使用することができる。これは、重合開始剤や単量体が拡散することよりも系中への水の侵入の速度が大きい

で、それに伴う単量体や重合開始剤の溶解度の低下、核物質を中心とした油滴の形成または種重合体への吸収が急速に起こるためであると考えられる。

油溶性物質の溶解度を減少させる手段として水を滴下する方法があるが、この場合、水滴のまわりに局部的に水の濃度が高い部分ができその部分の油滴ないしは種重合体の成長が著しくなり、単分散の粒子が得られなくなる。攪拌手段を併用すると水の滴下量が少ない場合には問題にならないものの滴下量が限られ生産性が悪くなる。

それに対して本発明では投入するマイクロカプセルを小さくして、投入数を多くすると水を滴下する場合と比較して、系中がより均一にしかも短時間で油溶性物質の溶解度を減少させることができるのである。更に攪拌手段を併用するとより効果的である。

核物質を中心とした油滴の形成または、種重合体への単量体の膨潤が完了すれば、不要になるマイクロカプセルはナイロンメッシュ等で濾過する

ことにより容易に除去することができる。

既に、指摘した通り、通常の方法では、核物質を中心とした油滴を形成するまたは重合体粒子に対して単量体を大量にしかも短時間の内に吸収させその膨潤を行わせることは、非常に困難であるが、本発明の方法によれば、特定の溶媒兼分散媒中における単量体の溶解度減少を利用して、核物質を中心とした油滴を形成させるまたは単量体を種重合体中に析出吸収させることにより、処理を短時間の内に効率よく行うことが可能となるものである。しかも分散安定剤の安定を減じることなく、系中でほぼ均一な状態で、効率的に単量体の溶解度を減少させることができる。さらに油滴中の単量体または重合体粒子に吸収された単量体の選択的重合が可能となるため、粒径が増大され、しかも単分散の粒度分布の球状重合体粒子を得ることが可能となる。

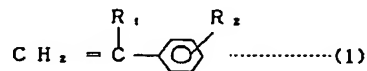
(以下余白)

〔好適態様〕

単量体

本発明に用いる単量体は、ラジカル重合性を有するエチレン系不飽和単量体であり、その適当な例は、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、ジオレフィン系単量体、モノオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体、ポリビニル系単量体等である。

モノビニル芳香族単量体としては、  
式

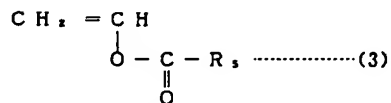


(式中、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、R<sub>2</sub> は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ビニル基或いはカルボキシル基である)

のモノビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、

酸ブチル、*o*-ヒドロキシアクリル酸ブチル、*β*-ヒドロキシメタクリル酸エチル、*γ*-アミノアクリル酸プロピル、*γ*-N, N-ジエチルアミノアクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等。

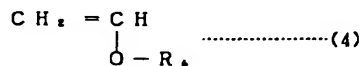
式



(式中、R<sub>3</sub> は水素原子又は低級アルキル基である)

のビニルエステル、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

式

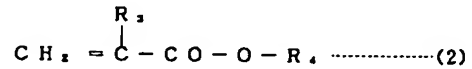


(式中、R<sub>4</sub> は炭素数12迄の1価炭化水素基である)

のビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル

*α*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*α*-クロロスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、ジビニルベンゼンの単独または2種以上の組合せを挙げることができ、更に前述した他の単量体としては以下のものが夫々挙げられる。

式

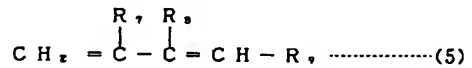


(式中、R<sub>5</sub> は水素原子又は低級アルキル基、R<sub>6</sub> は水素原子、炭素数12迄の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、ビニルエステル基、またはアミノアルキル基である)

のアクリル系単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、*β*-ヒドロキシアクリル酸エチル、*γ*-ヒドロキシ

、ビニルエチルエーテル、ビニル-*n*-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等。

式



(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> の各々は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子である)

のジオレフィン類、特にブタジエン、イソプレン、クロロプレン等。

式



(式中R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>の各々は水素原子又は低級アルキル基である)

のモノオレフィン類特にエチレン、プロピレン、イソプレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1等。

ハロゲン化オレフィン単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げることができ、ポ

リビニル系単量体としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等を挙げることができる。

これらの単量体は単独でも2種以上の組合せでも使用得る。好適の単量体はスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン/(メタ)アクリル酸エステル、スチレン/ジビニルベンゼンである。

#### 有機溶媒

水混和性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の多価アルコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられ、これらの内から単量体は溶解するが、その重合体は溶解しないようなものが単量体

との組合せで使用される。単量体の溶解性に優れ、水と任意の比率で混合でき、従って本発明の目的に特に有用な有機溶媒は、エタノール等の低級アルコールである。

この水混和性有機溶媒は単独で用いることもできるし、水との混合液の形で用いることもできる。この後者の場合、単量体の溶解性を実用上低下させない範囲で水をできる限り含有させておくことが望ましく、使用する単量体と有機溶媒にて混合割合を決定するが、例えば、有機溶媒として低級アルコールを使用する場合、有機溶媒と水とは10：1乃至3：5の容積比、特に4：3乃至3：4の容積比で用いることができる。

#### 核物質

本発明に用いる核物質は、特定の溶媒兼分散媒中における単量体溶解度の減少を利用して析出した単量体が油滴を形成する時の核となるものであり、同時に重合体の核として作用するものである。

この核物質としては、従来知られている微粒子であればよく、このようなものとしては、例えば、

$Al_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $MoO_3$ 、 $WO$ 、シリカ、金、銀、クロム、ジルコニウム、チタン、アルミナ、銅、トリウム、鉄等の金属水酸化物ゾル、カーボンブラック、無機顔料、有機顔料、磁性粉等が挙げられる。

このうち磁性粉を核物質として使用した場合には磁性を持った粒子を製造することができる。磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質であればよく、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物が用いられる。

また、カーボンブラック、無機顔料、有機顔料を核物質として使用した場合には、特に着色剤を添加することなく着色粒子を製造することができる。顔料としては通常使用される公知のものが使用できる。

上記核物質は単分散の粒度分布を有するものであり、その粒径は一般に0.01乃至20 $\mu m$ 、特に0.5乃至10 $\mu m$ の範囲内にあることが望

ましい。

#### 種重合体粒子

本発明に用いる種重合体粒子は前述した単量体に対して膨潤性を示すものであり、前述した単量体の1種または2種以上を重合させて得た重合体粒子である。この重合体粒子は用いる単量体と同種の単量体から形成されているのが一般であるが、この単量体とは異なった単量体の重合で形成されていてもよい。前者の例は、スチレン系重合体粒子とスチレン系単量体の組合せであり、後者の例はアクリル系重合体粒子とスチレン系単量体との組合せである。

種重合体粒子は単分散の粒度分布を有するものであり、その粒径は一般に0.01乃至50 $\mu m$ 、特に0.5乃至20 $\mu m$ の範囲内にあることが望ましい。このような種重合体粒子は、それ自体公知の分散重合法、乳化重合法、或いは重合体を粉碎・分級して容易に得ることができる。

#### 分散安定剤

溶媒兼分散媒中での種重合体粒子の分散性を向

上させるための分散安定剤としては、それ自体公知の、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ（ヒドロキシステアリン酸- $\beta$ -メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メタクリル酸）共重合体等の高分子分散安定剤や、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤等が使用される。

これらの内でも、ポリビニルアルコール等の高分子分散安定剤が好適であり、有機溶媒-水混合液との組合せで良好な結果を与える。

#### 重合開始剤

重合開始剤は、油性のものであれば任意のものを用いることができる。例えばラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物やクメンヒドロペルオキシド、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ- $t$ -ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物等単量体に可溶な

ものが使用される。また、紫外線による重合の場合には、それ自体公知の光重合開始剤の内、油性のものを用い得る。油性のものの中なかでも特に、有機溶媒中で単量体が単独で重合しにくいように、有機溶媒に溶解しにくい重合開始剤を用いることが望ましい。

#### マイクロカプセル

マイクロカプセルを形成する物質としては、本発明に使用する有機溶媒及び水に溶解せず、かつ溶媒が透過できるような膜を形成できるものであればどのようなものでもよく、例えばセルロース、酢酸セルロース等セルロース誘導体；アクリロニトリル-メタクリルスルホン酸ナトリウム共重合体、ポリカーボネート-ビニルアルコール共重合体等親水性と疎水性を有する共重合体；6, 6-ナイロン、ポリアミドヒドラジド、ポリビペラジンアミド等のポリアミド；2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン-テトラフル酸クロライド共重合体等のポリエステル；ポリエチレンイミン；ポリエチレンオキシド；ポリアクリロニ

トリル；ポリベンズイミダゾール；パイロン；ポリベンツイミダゾロン；ポリイミド等を使用することができる。

水を含有するカプセルは、例えば上記ポリマーを、水と非混和性で水より蒸気圧の大きい適当な溶媒に溶解し、その溶液中に水を分散して乳化物を得、この乳化物を保護コロイド水溶液に分散して重合するいわゆる水中スプレイドライニング法によって簡単に作成することができる。また、ポリアミド、ポリエステル等は従来公知の界面重合法によってモノマーから直接水を含有するマイクロカプセルを製造することができる。モノマーが水溶性であれば、モノマーを重合開始剤や架橋剤とともに水に溶解し、水と混和しない溶媒中に分散させて重合するいわゆる *in situ* 法によって作成することもできる。その他、マイクロカプセルを形成する膜物質により適切な方法でカプセルを製造した後に水を含有させることもできる。

マイクロカプセルの粒径は、種重合体の膨潤または核物質を中心とした油滴の形成が完了した後

に系中から分離しなければならないことから、本発明により製造される樹脂より十分に大きくして、濾過することにより簡単に分離できるようにすることが望ましく、一般に、100  $\mu$ m乃至200  $\mu$ m、特に、500  $\mu$ m乃至1000  $\mu$ mであることが望ましい。

#### 重合法

本発明によれば、まず、水混和性有機溶媒またはこれと水との混合液に単量体を溶解させる。単量体の溶解量は、溶媒及び単量体の種類及び組成によってかなり相違するが、一般に0.01乃至50重量%、特に1乃至20重量%の範囲が好適である。

この溶液に、核物質または種重合体粒子、及び重合開始剤を添加する。核物質および種重合体粒子の添加量は所望する粒径の程度によって相違する。即ち、系中に存在する単量体の大部分は核物質または種重合体の個数分分配されるので、所望の粒径の粒子を形成するために必要な単量体が核物質または種重合体一個あたりに分配されるよう

に核物質および種重合体の添加量を決める必要がある。一般に核物質または種重合体粒子と系中の単量体とは、1:1乃至1:10<sup>3</sup>特に1:10乃至1:10<sup>4</sup>の重量比で存在させることが望ましく、一方、分散系における種重合体粒子の濃度は一般に0.01乃至50重量%、特に0.1乃至20重量%の範囲で用いるのがよい。また、分散安定剤は、種重合体粒子当り0.1乃至30重量%、特に1乃至10重量%の量で用いるのがよく、一方重合開始剤は仕込み単量体当たり0.001乃至10重量%、特に0.01乃至0.5重量%で用いるのがよい。

上記分散系に油溶性の物質を添加すると油溶性物質も単量体と同様の作用で種重合体に吸収されるか、核物質の回りに油滴を形成し単量体が重合する時に同時に取り込むことができる。たとえば油溶性の染料を系中に分散させると着色粒子を生成することができる。

この分散系に、半透膜で形成したマイクロカプセルに水を含有させて投入する。投入時には、分

散しやすいように攪拌することが望ましい。

マイクロカプセルは平衡状態に達した時に、系中の単量体の溶解度を減少させることができる程度投入すればよい。

核物質を中心とした油滴の形成または、種重合体の膨潤が完了した後、ナイロンメッシュなどで濾過することによってマイクロカプセルを除去する。

次いで重合体粒子中に吸収された単量体または核物質を中心として形成した油滴中の単量体を重合させる。重合は、一般に窒素等の不活性雰囲気中で-30℃乃至90℃、特に30℃乃至80℃の温度で行われる。重合条件は重合開始剤の種類によって異なり、例えば、光重合開始剤であれば適当な波長の光を照射すればよい。重合開始剤が低温で反応するものであれば、種重合体への吸収と同時に単量体の重合が始まる場合もあるが、吸収が完全に行われてから重合が開始するほうが、単量体が独自で重合して粒径の小さい粒子を形成するおそれがないためより望ましい。

重合時間は吸収された単量体の重合が完結するものであり、一般に0.1乃至30時間が適当である。本発明の方法は一段のみで実施してもよく、また所定の粒径に成長するまで複数段にわたって実施してもよい。生成重合体は、一般に粒径が1乃至1000μm、特に5乃至100μmに成長しており、高度に単分散であるという特徴を有している。得られた重合体粒子はサスペンションの形で各種用途に供することもでき、また濾過分離し、必要により水洗した後、粉体の形で各種用途に供することもできる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### ①マイクロカプセルの製造方法

##### (合成例1)

ヘキサメチレンジアミン2.5gを蒸留水100gに溶解し、上記水溶液を分散安定剤(ソルビタンモノオレート)6gを溶解したトルエン400gに一気に投入し、500rpmで10分間攪

拌させ、平均粒径700μmのW/O型のエマルジョンを形成した。上記エマルジョンを常温でマグネッタースターラーで均一に攪拌しながら、このエマルジョンにテレフタル酸クロライド3.0gをトルエン150gに溶解して滴下し、水滴表面で界面重合させることによりポリアミド樹脂のマイクロカプセルを合成した。上記得られたエマルジョンを濾過し、乾燥させることによって水約100gを含有した平均粒径700μmのマイクロカプセル105gを得た。

##### (合成例2)

合成例1において、ヘキサメチレンジアミンをビスフェノールA4.3gに換えて、合成例1と同様の方法で、水約100gを含有したポリエステル樹脂製の平均粒径700μmのマイクロカプセル107gを得た。

##### (合成例3)

水100gを、ポリアクリロニトリル10gを溶解したジクロロメタン200g中に一気に投入して、700rpmの回転速度で10分間攪拌させ、



平均粒径  $500\ \mu\text{m}$  の W/O 型のエマルジョンを形成した。さらに、上記エマルジョンを、高分子分散安定剤 (ポリビニルアルコール)  $10\ \text{g}$  を分散した水  $1000\ \text{g}$  中に投入し攪拌して、W/O/W 型エマルジョンを形成した。上記複合エマルジョンを  $70^\circ\text{C}$  まで加熱しながら、減圧吸引することにより、ジクロロメタンを蒸発させて、ポリアクリロニトリル樹脂のマイクロカプセルを形成した。

上記得られたエマルジョンを濾過し、乾燥させることによって水  $100\ \text{g}$  を含有した平均粒径  $500\ \mu\text{m}$  のマイクロカプセル  $110\ \text{g}$  を得た。

#### (合成例 4)

水  $100\ \text{g}$  を、酢酸セルロース  $10\ \text{g}$  を溶解したジクロロメタン  $200\ \text{g}$  に一気投入し、 $450\ \text{rpm}$  の回転速度で  $10$  分間攪拌させ、平均粒径  $750\ \mu\text{m}$  の W/O 型のエマルジョンを形成した。さらに、上記エマルジョンを、高分子分散安定剤 (ポリビニルアルコール)  $10\ \text{g}$  を分散した水  $1000\ \text{g}$  中に投入し攪拌して、W/O/W 型エマ

ルジョンを形成した。上記複合エマルジョンを  $70^\circ\text{C}$  まで加熱しながら、減圧吸引することにより、ジクロロメタンを蒸発させて、酢酸セルロースのマイクロカプセルを形成した。

上記得られたエマルジョンを濾過し、乾燥させることによって水  $100\ \text{g}$  を含有した平均粒径  $500\ \mu\text{m}$  のマイクロカプセル  $110\ \text{g}$  を得た。

#### ② 単分散重合体粒子の製造方法

##### (実施例 1)

スチレン  $20\ \text{ml}$ 、イオン交換水  $36\ \text{ml}$ 、エタノール  $144\ \text{ml}$ 、アゾビスイソブチロニトリル  $284\ \text{mg}$  及びポリアクリル酸  $2\ \text{g}$  の混合溶液を還流器のついた 3 つ口のセパラブルフラスコに入れ、窒素気流下  $100\ \text{rpm}$  で攪拌しながら  $70^\circ\text{C}$  で  $12$  時間反応させ、重合を完了せしめた。重合物は光学顕微鏡で観察したところ、約  $2\ \mu\text{m}$  の単分散粒子であった。このようにして合成した重合物  $0.4\ \text{g}$  をエタノール  $70\ \text{g}$ 、イオン交換水  $57\ \text{g}$ 、スチレン  $3\ \text{g}$ 、ポリビニルアルコール  $0.15\ \text{g}$  及び 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレ

ロニトリル)  $0.15\ \text{g}$  の溶液に分散してエマルジョンを得た。

上記得られたエマルジョンに上記合成例 1 で作成したマイクロカプセル  $105\ \text{g}$  を攪拌しながら投入した。5 分間攪拌した後、このエマルジョンを細孔の直径  $100\ \mu\text{m}$  のグラスフィルターで濾過してマイクロカプセルを除去し、濾液を光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状に約  $8\ \mu\text{m}$  に膨潤していた。

次いで、上記エマルジョンを還流器のついた  $300\ \text{ml}$  の 3 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下  $100\ \text{rpm}$  で攪拌しながら  $70^\circ\text{C}$  で 8 時間反応させ、重合を完了せしめた。得られた重合物を濾過した後、乾燥させて  $2.8\ \text{g}$  の樹脂粒子を得た。

この得られた粒子の粒度分布をコールターカウンターにより測定したところ表-1 に示すように、非常に単分散で、平均粒径が  $7.9\ \mu\text{m}$  の球状粒子であった。

表-1

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.9
粒度分布	
6.3 $\mu\text{m}$ 以下	2 %
6.3 $\mu\text{m}$ ~ 8.0 $\mu\text{m}$	91 %
8.0 $\mu\text{m}$ 以上	7 %

##### (実施例 2)

スチレン  $14\ \text{ml}$ 、アクリル酸ブチル  $6\ \text{ml}$ 、イオン交換水  $36\ \text{ml}$ 、エタノール  $144\ \text{ml}$ 、アゾビスイソブチロニトリル  $280\ \text{mg}$ 、及びポリアクリル酸  $2\ \text{g}$  を還流器のついた  $300\ \text{ml}$  の 3 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下  $100\ \text{rpm}$  で攪拌しながら  $70^\circ\text{C}$  で  $12$  時間反応させ、重合を完了せしめた。重合物を光学顕微鏡で観察したところ約  $2\ \mu\text{m}$  の単分散粒子であった。

上記得られた重合物  $0.4\ \text{g}$  をメタノール  $70\ \text{g}$ 、イオン交換水  $70\ \text{g}$ 、スチレン  $15\ \text{g}$ 、ポリビニルアルコール  $0.3\ \text{g}$  および過酸化ベンゾイル  $0.15\ \text{g}$  からなる溶液中に分散してエマルジョンを得た。

表-2

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		13.7	
粒度分布			
12.7 $\mu\text{m}$ 以下	7 $\mu\text{m}$ 以下	1	%
12.7 $\mu\text{m}$ ~ 15.0 $\mu\text{m}$	7 ~ 15.0 $\mu\text{m}$	95	%
15.0 $\mu\text{m}$ 以上	0 $\mu\text{m}$ 以上	4	%

上記得られたエマルジョンに上記合成例3で作成したマイクロカプセル110gを攪拌しながら投入した。5分間攪拌した後、このエマルジョンを細孔の直径100 $\mu\text{m}$ のガラスフィルターで濾過してマイクロカプセルを除去し、濾液を光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状に約14 $\mu\text{m}$ に膨潤していた。

次いで、上記エマルジョンを還流器の付いた300 $\text{ml}$ の3つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下100rpmで攪拌しながら80℃で8時間反応させ、重合を完了せしめた。得られた重合物を濾過した後、乾燥して約15gの樹脂粒子を得た。

この得られた粒子の粒度分布をコールターカウンターにより測定したところ表-2に示すように、非常に単分散で、平均粒径が13.7 $\mu\text{m}$ の球状粒子であった。

(以下余白)

## (実施例3)

スチレン20 $\text{ml}$ 、イオン交換水36 $\text{ml}$ 、エタノール144 $\text{ml}$ 、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル284 $\text{mg}$ 及びポリアクリル酸4gの溶液を還流器の付いた300 $\text{ml}$ の3つ口セパラブルフラスコに入れ、実施例1と同様の操作により重合を完了せしめた。重合物を光学顕微鏡で観察したところ約1 $\mu\text{m}$ の単分散重合体粒子であった。

上記得られた重合物0.4gをエタノール35g、イオン交換水60g、メチルメタクリレート40g、油性染料(C. I. ソルベント・レッド27)3g、2,2'-(2,4-アゾビスイソブチロニトリル)1gからなる溶液に分散してエマルジョンを得た。

表-3

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		9.5	
粒度分布			
8.0 $\mu\text{m}$ 以下	10.0 $\mu\text{m}$ 以下	1	%
8.0 $\mu\text{m}$ ~ 10.0 $\mu\text{m}$		94	%
10.0 $\mu\text{m}$ 以上		5	%

上記得られたエマルジョンに上記合成例2で作成したマイクロカプセル107gを攪拌しながら投入した。5分間攪拌した後、このエマルジョンを細孔の直径100 $\mu\text{m}$ のガラスフィルターで濾過してマイクロカプセルを除去し、濾液を光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状に約10 $\mu\text{m}$ に膨潤していた。

次いで、そのエマルジョンを還流器の付いた300 $\text{ml}$ の3つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下100rpmで攪拌しながら70℃で8時間反応させ、重合を完了せしめた。得られた重合物を濾過した後、乾燥して約40gの赤色の樹脂粒子を得た。

この得られた粒子は真球状の赤色粒子で、粒度分布は表-3に示すように、非常に単分散で、平均粒径が9.5 $\mu\text{m}$ であった。

(以下余白)

## (実施例4)

平均粒径20 $\text{nm}$ のシリカ(AEROSIL 130 (日本エアロゾル社製))1 $\text{mg}$ を蒸留水1 $\text{L}$ に分散させた。蒸留あるいは限外濾過によって水及びアルコールに不溶な粒子を完全に取除いたイソプロピルアルコール600 $\text{ml}$ 、水700 $\text{ml}$ 、メタクリル酸メチル40g、ポリビニルピロリドン1.5g、過酸化ベンゾイル1.5gからなる溶液に上記のシリカのサスペンション0.3 $\text{ml}$ を加えた。

上記得られたサスペンションに上記合成例4で作成したマイクロカプセル1100gを攪拌しながら投入した。5分間攪拌した後、このエマルジョンを細孔の直径100 $\mu\text{m}$ のガラスフィルターで濾過してマイクロカプセルを除去し、濾液を光

光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状に約  $1\ \mu\text{m}$  に膨潤していた。

次いで、そのエマルションを還流器の付いた 3 ℓ の 3 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下  $1000\text{rpm}$  で攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  で 8 時間反応させ、重合を完了せしめた。得られた重合物を濾過した後、乾燥して約  $40\text{g}$  の樹脂粒子を得た。

この得られた粒子の粒度分布をコールターカウンターにより測定したところ表-4 に示すように、非常に単分散で、平均粒径が  $10.7\ \mu\text{m}$  の球状粒子であった。

表-4

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	10.7
粒度分布	
8.0 $\mu\text{m}$ 以下	1 %
8.0 $\mu\text{m}$ ~ 12.7 $\mu\text{m}$	96 %
12.7 $\mu\text{m}$ 以上	3 %

(実施例 5)

表-5 (1) に示す粒径をもった平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の球形フェライト粒子  $3\text{g}$  を、ドデシルベンゼ

過した後、乾燥して約  $30\text{g}$  の樹脂粒子を得た。

この得られた磁性粒子の粒度分布をコールターカウンターにより測定したところ表-5 (2) に示すように、非常に単分散で、平均粒径が  $10.8\ \mu\text{m}$  の球状粒子であった。

表-5 (1)

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	5.2
粒度分布	
4.00 $\mu\text{m}$ 以下	13.4 %
4.00 $\mu\text{m}$ ~ 6.35 $\mu\text{m}$	54.2 %
6.35 $\mu\text{m}$ 以上	32.4 %

表-5 (2)

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	10.8
粒度分布	
6.35 $\mu\text{m}$ 以下	5.2 %
6.35 $\mu\text{m}$ ~ 12.7 $\mu\text{m}$	75.2 %
12.7 $\mu\text{m}$ 以上	19.6 %

(実施例 6)

表-6 (1) に示す粒度分布をもった平均粒径

ンスルホン酸ナトリウム  $0.1\text{g}$  を溶解した  $100\text{g}$  の蒸留水にボールミルを用いて分散させた。このサスペンションの余分な界面活性剤を透析によって取り除き、蒸留水を加えて全量を  $700\text{g}$  にした。更にこのサスペンションにエタノール  $700\text{g}$ 、スチレンモノマー  $30\text{g}$ 、ポリビニルアルコール  $1.5\text{g}$  及びアゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)  $1.5\text{g}$  を溶解させてサスペンションを得た。

上記得られたサスペンションに上記合成例 1 で作成したマイクロカプセル  $1050\text{g}$  を攪拌しながら投入した。5 分間攪拌した後、このエマルションを細孔の直径  $100\ \mu\text{m}$  のガラスフィルターで濾過してマイクロカプセルを除去し、濾液を光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状に約  $1\ \mu\text{m}$  に膨潤していた。

次いで、そのエマルションを還流器の付いた 3 ℓ の 3 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下  $1000\text{rpm}$  で攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  で 8 時間反応させ、重合を完了せしめた。得られた重合物を濾

$5\ \mu\text{m}$  のフタロシアニングリーン  $4\text{g}$  を、ラウリル硫酸ナトリウム  $0.8\text{g}$  を溶解した  $100\text{g}$  の蒸留水にボールミルを用いて分散させた。このサスペンションの余分な界面活性剤を透析によって取り除き、蒸留水を更に加えて全量を  $700\text{g}$  にした。次に、このサスペンションにメタノール  $700\text{g}$ 、アクリル酸メチル  $30\text{g}$ 、ポリビニルアルコール  $1.5\text{g}$  および過酸化ベンゾイル  $1.5\text{g}$  を溶解させた。

上記得られたサスペンションに上記合成例 3 で作成したマイクロカプセル  $1100\text{g}$  を攪拌しながら投入した。5 分間攪拌した後、このエマルションを細孔の直径  $100\ \mu\text{m}$  のガラスフィルターで濾過してマイクロカプセルを除去し、濾液を光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状に約  $10\ \mu\text{m}$  に膨潤していた。

次いで、上記エマルションを還流器の付いた 3 ℓ の 3 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下  $1000\text{rpm}$  で攪拌しながら  $70^\circ\text{C}$  で 8 時間反応させ、重合を完了せしめた。得られた重合物を濾

過した後、乾燥して約30gの樹脂粒子を得た。

得られた粒子は緑色で、その粒度分布をコールターカウンターにより測定したところ表—6 (2) に示すように、非常に単分散で、平均粒径が9.8 $\mu$ mの球状粒子であった。

表—6 (1)

平均粒径 ( $\mu$ m)	5.0
粒度分布	
4.00 $\mu$ m以下	12.3%
4.00 $\mu$ m $\sim$ 6.35 $\mu$ m	50.3%
6.35 $\mu$ m以上	37.4%

表—6 (2)

平均粒径 ( $\mu$ m)	9.9
粒度分布	
6.35 $\mu$ m以下	8.5%
6.35 $\mu$ m $\sim$ 12.7 $\mu$ m	69.4%
12.7 $\mu$ m以上	22.1%

(以下、余白)

(発明の効果)

本発明によれば、単量体に対する溶媒であり且つ種重合体粒子に対して分散媒である水混和性有機溶媒中の単量体の溶解度を低下させ、この低下に見合った量の単量体で核物質を中心とした油滴を形成するまたは、上記単量体を種重合体粒子に吸収させることが極めて短時間の内に効率よく行われるようになった。また、油滴中または種重合体粒子に吸収された単量体が選択性よく重合することから、粒径が数 $\mu$ m以上の単分散重合体粒子を電子写真用トナー、液晶表示板のギャップ調整剤、コールターカウンターの標準粒子、クロマトグラフィー等のカラム充填剤、免疫診断用単体、化粧品用充填剤等の用途に安価に供給することが可能である。

特許出願人 三田工業株式会社